

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-025737

(43)Date of publication of application : 27.01.1989

(51)Int.Cl.

C07C 25/02
C07C 17/33
C07C 25/13
C07C 51/38
C07C 63/70
// C07B 37/06
C07B 61/00

(21)Application number : 62-208303

(71)Applicant : NIPPON CARBIDE IND CO INC

(22)Date of filing : 24.08.1987

(72)Inventor : NIIZEKI SHUSUKE
YOSHIDA MASAHIKO
SASAKI MASANORI

(30)Priority

Priority number : 62 84864 Priority date : 08.04.1987 Priority country : JP

(54) DECARBOXYLATION OF HALOGEN-SUBSTITUTED BENZENECARBOXYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a halogen-substituted aromatic compound, by hydrolyzing a halogen-substituted benzenecarbonitrile to give the titled substance and heat-treating the titled substance in a nitrogen-containing organic base which neither contains hydrogen directly bonded to nitrogen nor has heterocyclic aromatic properties.

CONSTITUTION: A compound shown by formula I (n is 1 or 2; X is F, Cl, Br or H) is heat-treated in an organic base which neither contains hydrogen directly bonded to nitrogen nor has heterocyclic aromatic properties in a mixture of the base and a nonpolar organic solvent to give a halogen-substituted aromatic compound useful as an intermediate raw material for drugs, agricultural chemicals, photosensitive material and functional polymers in high yield and in high purities. A tertiary amine, diamine or amidine is preferable as the nitrogen-containing organic base. The compound shown by formula I is formed by hydrolyzing a compound shown by formula II in an aqueous solution of an inorganic acid, the isolation process may be abbreviated and an extracted solution of the carboxylic acid may be directly heat-treated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-25737

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和64年(1989)1月27日
C 07 C 25/02		8619-4H	
17/33		8619-4H	
25/13		8619-4H	
51/38			
63/70		7419-4H	
// C 07 B 37/06		7457-4H	
61/00	3 0 0		審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑬ 発明の名称 ハロゲン置換ベンゼンカルボン酸の脱炭酸方法

⑭ 特 願 昭62-208303

⑮ 出 願 昭62(1987)8月24日

優先権主張 ⑯ 昭62(1987)4月8日 ⑰ 日本(JP) ⑱ 特願 昭62-84864

⑲ 発 明 者 新 夕 秀 典 神奈川県平塚市公所388番地の1 日本カーバイド工業株式会社湘南寮

⑲ 発 明 者 吉 田 昌 彦 神奈川県平塚市公所388番地の1 日本カーバイド工業株式会社湘南寮

⑲ 発 明 者 佐 々 木 正 典 東京都品川区西品川2丁目9番22号

⑳ 出 願 人 日本カーバイド工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

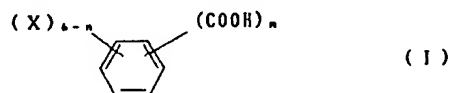
明 細 書

1. 発明の名称

ハロゲン置換ベンゼンカルボン酸の脱炭酸方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式

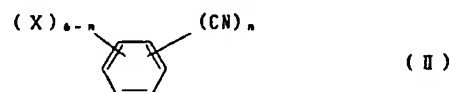


(式中、n は1または2であり、そしてXは各々独立して弗素原子、塩素原子、臭素原子または水素原子であるが、但し、すべての基Xが同時に水素原子であることはないものとする)

で表されるハロゲン置換ベンゼンカルボン酸を、窒素原子に直接結合する水素原子を含まずしかも複素環式芳香族性をもたない窒素原子含有有機塩基中、または、該窒素原子含有有機塩基と非極性有機溶媒との混合物中で加熱処理することとを特徴とする、

前記のハロゲン置換ベンゼンカルボン酸の脱炭酸方法。

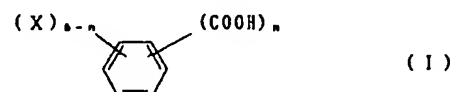
2. (a) 一般式



(式中、n は1または2であり、そしてXは各々独立して弗素原子、塩素原子、臭素原子または水素原子であるが、但し、すべての基Xが同時に水素原子であることはないものとする)

で表されるハロゲン置換ベンゼンカルボニトリルを無機酸水溶液中で加水分解して

一般式



(式中、n および X は前記一般式 (II) で与えた意味をもつ)

で表される相当するハロゲン置換ベンゼンカルボン酸を生成し、

(b) 実質的に非水溶性の窒素原子含有有機塩基であってその窒素原子に直接結合する水素原子を含まずしかも複素環式芳香族性をもたない有機塩基、実質的に非水溶性の有機溶媒またはそれらの混合物を用いて、反応液中から前記一般式

(I) で表されるカルボン酸を抽出し、

(c) そして、得られた抽出液が前記有機塩基を含んでいない場合にはその有機塩基を添加してから、加熱処理する

ことを特徴とする、前記一般式(I) で表されるハロゲン置換ベンゼンカルボン酸の脱炭酸方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン置換ベンゼンカルボン酸の脱炭酸方法に関する。本発明の脱炭酸方法によって生成されるハロゲン置換芳香族化合物は、医薬、農薬、感光材料および機能性樹脂等の中間原料として使用することができる。

率は極めて低い。非プロトン系極性溶媒の中でも特殊なジメチルホルムアミドやキノリンを用いると、比較的短時間で脱炭酸が行われ、ハロゲン置換ベンゼンも高収率で得られるが、フタル酸の一方のカルボン酸基だけを選択的に脱炭酸して安息香酸誘導体を得る方法については記載がない。

米国特許第 2,439,237号明細書には、無機塩基材料の存在下で水性系においてテトラクロロオルトフタル酸またはその無水物を超大気圧下で加熱することによるテトラクロロベンゼンの製法が記載されている。また、特開昭62-45号公報には、金属酸化物を触媒として、水性媒体中で自然発生圧力下において 140～180℃でテトラフルオロオルトフタル酸を脱炭酸してテトラフルオロ安息香酸を得る方法が記載されている。更に、特開昭61-43130号公報には、同様の方法で 210～300℃に加熱してテトラフルオロオルトフタル酸を脱炭酸してテトラフルオロベンゼンを得る方法が記載されている。

しかしながら、これらの方法は水性系で実施さ

(従来の技術)

ハロゲン置換ベンゼンカルボン酸の脱炭酸は非常に困難とされ、その技術を記載した文献の数は少ない。

ヤコブソン等の *Journal of General Chemistry of the USSR*, 36-1, 144～146(1966) では、テトラフルオロオルトフタル酸をジメチルホルムアミド中で1時間 145℃で加熱することにより、2, 3, 4, 5-テトラフルオロ安息香酸を得ているが、濾別結晶による収率はわずか44%である。また、濾液からのエーテル抽出分を加えても、収率は64%までにしかならず、工業的に満足できるものではない。

英国特許公開第 2,122,190号明細書には、溶媒、特に非プロトン系極性溶媒中でハロゲン置換ベンゼンカルボン酸を20℃以上に加熱して脱炭酸する方法が記載されている。しかしながら、この提案によれば、極性溶媒であるエチレングリコール等を用いると、収率を高くするのにかなりの時間を要し、また、ニトロベンゼンを使用すると収

めるので圧力が非常に高くなり、例えば前記特開昭61-43130号公報記載の方法において 210～300℃の温度に上げると自然発生圧力だけで数十kgに達する。従ってオートクレーブが必要となり、しかも酸性物質を高圧下で反応させるので、特殊なオートクレーブを使用する必要があり、設備費が高価なものになる。更に、前記の米国特許明細書は塩基置換体の脱炭酸に関してのみ開示するだけであり、他のハロゲン置換体には必ずしも適用することができず、例えばテトラフルオロオルトフタル酸に適用すると弗素原子1個がヒドロキシル基で置換されたトリフルオロフェノールが主生成物となり、テトラフルオロ安息香酸またはテトラフルオロベンゼンを得ることはできない。

(発明が解決しようとする問題点)

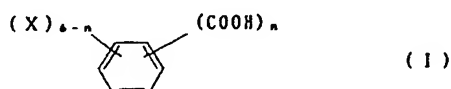
本発明の目的は、反応の制御が容易であり、目的生成物の純度および収率が極めて高い、ハロゲン置換ベンゼンカルボン酸の脱炭酸方法を提供することにある。

特に、本発明の第1の目的は、被処理原料および目的生成物の種類に応じて、単に処理温度を変えるだけでジカルボン酸の両カルボン酸基を同時に脱炭酸する条件、あるいはそのジカルボン酸の一方のカルボン酸基だけを脱炭酸する条件を簡単に選択することのできる反応系を提供することにある。

更に、本発明の第2の目的は、被処理原料であるカルボン酸を酸加水分解で製造した後で、その単離工程を省略して、そのカルボン酸の抽出液をそのまま加熱処理することによって脱炭酸を実施することのできる系を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

前記の第1の目的は、本発明により、一般式



(式中、nは1または2であり、そしてXは各々

物としては、1種のハロゲン原子で置換された化合物だけでなく、2種または3種のハロゲン原子で置換された化合物が含まれる。一般式(1)において水素原子としての基Xの数は、フタル酸の場合には3個以下、特に1個または0個であり、そして安息香酸の場合には4個以下、特に2個、1個または0個である。一般式(1)の代表的化合物としては、例えばテトラフルオロオルトフタル酸、テトラフルオロメタフタル酸、テトラフルオロパラフタル酸、テトラクロロオルトフタル酸、テトラクロロメタフタル酸、テトラクロロパラフタル酸、テトラブロモオルトフタル酸、テトラブロモメタフタル酸、テトラブロモパラフタル酸、トリフルオロオルトフタル酸、トリフルオロメタフタル酸、トリフルオロパラフタル酸、トリクロロオルトフタル酸、トリクロロメタフタル酸、トリクロロパラメタル酸、トリフルオロモノクロロオルトフタル酸、トリフルオロモノクロロメタフタル酸およびトリフルオロモノクロロパラフタル酸等のハロゲン置換フタル酸、並びにペンタフル

独立して弗素原子、塩素原子、臭素原子または水素原子であるが、但し、すべての基Xが同時に水素原子であることはないものとする)

で表されるハロゲン置換ベンゼンカルボン酸を、窒素原子に直接結合する水素原子を含まずしかも複素環式芳香族性をもたない窒素原子含有有機塩基中、または、該窒素原子含有有機塩基と非極性有機溶媒との混合物中で加熱処理することの特徴とする、

前記のハロゲン置換ベンゼンカルボン酸の脱炭酸方法によって達成することができる。

本明細書において「フタル酸」とは一般にベンゼンジカルボン酸を意味し、オルトフタル酸、メタフタル酸(またはイソフタル酸)およびパラフタル酸(またはテレフタル酸)を含む用語として使用する。従って、特にベンゼン- α -ジカルボン酸を意味するときはオルトフタル酸と記載する。

本発明方法で処理する一般式(1)の化合物は、ハロゲン置換(特にポリハロゲン置換)のフタル酸および安息香酸である。ポリハロゲン置換化合

オロ安息香酸、ペンタクロロ安息香酸、ペンタブロモ安息香酸、テトラフルオロ安息香酸、テトラクロロ安息香酸、テトラブロモ安息香酸、トリフルオロ安息香酸、トリクロロ安息香酸、トリブロモ安息香酸、ジフルオロ安息香酸、テトラフルオロモノクロロ安息香酸、トリフルオロジクロロ安息香酸およびトリフルオロモノクロロ安息香酸等のハロゲン置換安息香酸が含まれる。

本発明方法では、前記一般式(1)の化合物を特定の窒素原子含有有機塩基中、又は、該有機塩基と非極性有機溶媒との混合物中で加熱処理する。この塩基としては、その塩基中の窒素原子に直接結合する水素原子を含まず、しかも複素環式芳香族性をもたないものであれば任意の化合物を使用することができる。ここで「窒素原子に直接結合する水素原子を含まず」とは、前記有機塩基中に含まれるいずれの窒素原子も水素原子と直接結合しておらず、炭素原子と結合していることを意味する。また、「複素環式芳香族性をもたない」とは、前記有機塩基中に含まれるいずれの窒素原子

も、それ自体が芳香族性複素環の環構成員とはならないことを意味する。

本発明方法で使用する有機塩基としては、その中に含まれる窒素原子が前記の条件を満たす限り、窒素原子1個のモノアミンだけでなく、複数の窒素原子を含むポリアミン例えばジアミンまたはトリアミン等も含まれる。

本発明方法で使用する前記の有機塩基の例としては、一般式



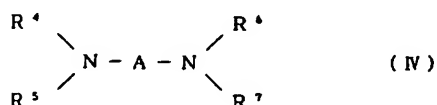
(式中、 R^1 と R^2 と R^3 とは、各々独立に、炭素原子1～18個の直鎖状または分枝状のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、またはステアリル基)、アルケニル基(例えばオレイル基)、アリール基(例えばフェニル基またはナフチル基)、または炭素原子5～8個のシクロアルキル基(例えばシクロヘキシル基)であり、あるいは R^1 と R^2 とは一緒にな

って炭素原子5～8個のアルキレン基を形成することができるものとする)

で表される第3アミンを挙げることができる。

好ましい第3アミンは、トリアルキルアミン(例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、トリラウリルアミン、トリステアリルアミン、ジメチルエチルアミン、メチルジエチルアミン)、ジアルキルアリールアミン(例えばジメチルアニリン、ジエチルアニリン)、アルキルジアリールアミン(例えばジフェニルメチルアミン、ジフェニルエチルアミン)、トリアリールアミン(例えばトリフェニルアミン)、ジアルキルシクロアルキルアミン(例えばジメチルシクロヘキシルアミン)、N-アルキル置換飽和窒素複素環式化合物(例えばN-メチルピロリジン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン)である。

本発明で使用するのことができる別の有機塩基の例としては、一般式



(式中、Aはアルキレン基(炭素原子数1～8個)またはアリーレン基であり、 R^4 と R^5 と R^6 と R^7 とは各々独立に炭素原子1～18個の直鎖状または分枝状のアルキル基もしくはアルケニル基、アリール基、または炭素原子5～8個のシクロアルキル基であり、あるいは R^4 と R^5 もしくは R^6 と R^7 または R^4 と R^6 もしくは R^5 と R^7 とが各々炭素原子2～8個のアルキレン基を形成することができるものとする)

で表されるジアミンを挙げることができる。

前記のジアミンは、例えばN, N'-テトラアルキル-アルキレンジアミン(例えばN, N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N'-テトラメチルトリメチレンジアミン)、N, N'-テトラアルキル-アリーレンジアミン(例えばN, N'-テトラメチルフェニレンジアミン)、あるいは

環状ジアミン(例えばトリエチレンジアミン、N, N'-ジメチルピペリジン)である。

本発明で使用するのことができる更に別の有機塩基の例としては一般式



(式中、 R^8 と R^9 と R^{10} とは、各々独立に、炭素原子1～18個の直鎖状または分枝状のアルキル基もしくはアルケニル基、アリール基または炭素原子5～8個のシクロアルキル基であり、あるいは R^8 と R^{10} とが炭素原子3～8個のアルキレン基を形成することができ、あるいは R^9 が炭素原子3～8個のアルキレン基を形成して基-C=N-の炭素原子と結合することができるものとする)

で表されるアミジンを挙げることができる。

前記のアミジンは、例えば二環式アミジン(例えばジアザビシクロウンデセン、ジアゼビシクロノネン)である。

これらの窒素原子含有有機塩基のなかでも、一

般式(Ⅲ)で表わされる第3アミンが本発明においては特に好ましい。

本発明方法では、前記一般式(Ⅰ)の化合物を前記特定の窒素原子含有有機塩基中、または、該有機塩基と非極性有機溶媒との混合物中で加熱処理する。ここで「非極性有機溶媒」とは、分子内の永久双極子モーメントが2D(デバイ)未満(好ましくは1.5D以下、特に1D以下)の、常温で液体の化合物を意味する。前記の非極性有機溶媒としては、好ましくは沸点80～300℃の有機溶媒であって、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール等の炭素原子4個以上の脂肪族アルコール類；プロピルエーテル、ブチルエーテル等の、少なくとも一方のアルキル基が炭素原子3個以上をもつジアルキルエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、ブチルベンゼン、シメン等の芳香族炭化水素類；パラジクロロベンゼン、パラジフルオロベンゼン等のハロゲン置換芳香族炭化水素類；ヘプタン、オ

クタン等の炭素原子7個以上の脂肪族炭化水素類；1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン等のハロゲン置換脂肪族炭化水素類を挙げることができる。これらの中では、芳香族炭化水素類、ハロゲン置換芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、およびハロゲン置換脂肪族炭化水素類等の炭化水素系溶媒を用いるのが更に好ましく、ハロゲン原子で置換されていない芳香族炭化水素類を用いるのが特に好ましい。

非極性有機溶媒系で脱炭酸を実施する場合には、前記一般式(Ⅰ)のカルボン酸1モルに対して、一般に有機塩基0.1～3.0モル(反応速度の観点から好ましくは0.3～2.0モル、更に好ましくは0.75超～1.5モル)および非極性有機溶媒0～10モル(好ましくは0.5～5.0モル)を使用する。

非極性有機溶媒を使用しない場合には、前記一般式(Ⅰ)のカルボン酸1モルに対して好ましくは0.5～10モル更に好ましくは0.5～5モルの量で有機塩基を使用する。

本発明方法においては、前記脱炭酸を極性溶媒、殊に、水性溶媒が実質的に存在しない系で脱炭酸を実施するのが好ましい。なお、本明細書において「極性溶媒」とは、分子内に2D以上の永久双極子モーメントをもつ、常温で液体の化合物を意味する。また、「実質的に存在しない」とは、水性溶媒または極性溶媒が不純物程度の量、例えば、全反応系中に10重量%以下程度の量を超えて存在しないことを意味する。

前記の極性溶媒としては、水；プロトン性有機溶媒、例えば炭素原子3個以下の低級アルコール(例えばメタノール、エタノール、プロパノール)、低級ポリオール(例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン)；水溶性非プロトン性極性有機溶媒、例えばジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、グリコール類のジ

アルキルエーテル(例えばジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグリム)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(テトラグリム))；または非水溶性非プロトン性極性有機溶媒、例えばベンゾニトリル、ニトロベンゼン；などが含まれる。

本発明方法においては、特定の窒素原子含有有機塩基中、または、該有機塩基と非極性有機溶媒との混合物中で脱炭酸を実施することにより、個々の被処理原料および目的生成物に応じて適切な処理条件(主に処理温度)を簡単に設定することができる。

例えば、ハロゲン置換フタル酸から一方のカルボン酸基のみを脱炭酸して相当するハロゲン置換安息香酸を生成することができる。この場合の処理温度は、一般に80～250℃、好ましくは100～200℃である。処理時間は、一般に0.5～50時間特に0.5～5時間である。

処理温度は、ハロゲン置換基の種類によって多

少の差があり、例えばテトラフルオロオルトフタル酸では 100～150℃、テトラブロモオルトフタル酸では 100～130℃そしてテトラクロロオルトフタル酸では 150～200℃である。個々の被処理原料に応じた最適処理温度および処理時間はパイロット試験によって簡単に決定することができる。

次に、ハロゲン置換フタル酸の両方のカルボン酸基を同時に脱炭酸して相当するハロゲン置換ベンゼンを生成することができる。この場合の処理温度は、一般に 100～300℃、好ましくは 120～280℃である。処理時間は、一般に 0.5～5.0 時間特には 0.5～5 時間である。

処理温度は、ハロゲン置換基の種類によって多少の差があり、例えばテトラフルオロオルトフタル酸では 180～250℃、テトラブロモオルトフタル酸では 130～180℃そしてテトラクロロオルトフタル酸では 220～270℃である。個々の被処理原料に応じた最適処理温度および処理時間は、前記と同様に簡単に決定することができる。

更に、ハロゲン置換安息香酸から相当するハロ

ゲン置換ベンゼンを生成することができる。この場合の処理温度は、一般に 60～300℃、好ましくは 70～280℃である。処理時間は、一般に 0.5～5.0 時間特には 0.5～5 時間である。

処理温度は、ハロゲン置換基の種類によって多少の差があり、例えば 2, 3, 4, 5-テトラフルオロ安息香酸では 180～250℃、2, 3, 4, 5-テトラブロモ安息香酸では 130～180℃、2, 3, 4, 5-テトラクロロ安息香酸では 220～270℃、そしてペンタフルオロ安息香酸では 70～120℃である。個々の被処理原料に応じた最適処理温度および処理時間は、同様に簡単に決定することができる。

本発明方法においては、その他の条件、例えば圧力、雰囲気等には特に臨界的な意味はなく、大気圧下および大気中で実施することができる。

本発明の被処理原料であるハロゲン置換ベンゼンカルボン酸は、任意の公知の方法、例えば相当するニトリル誘導体（すなわち、ハロゲン置換フクロニトリルまたはハロゲン置換ベンゾニトリル）

を加水分解することによって得ることができる。

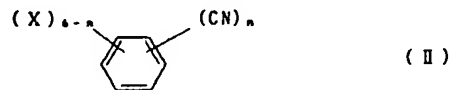
前記の加水分解法は、前記のニトリル誘導体を 50～90 重量%硫酸水溶液中で例えば 100～180℃の温度で加熱することにより、目的とするカルボン酸を得ることからなる。こうして生成されたハロゲン置換ベンゼンカルボン酸は、任意の公知の方法で単離することができる。例えば、非水溶性の溶媒により抽出してから溶媒を除去する方法、硫酸水溶液を冷却して析出する結晶を濾過する方法、あるいはハロゲン置換ベンゼンカルボン酸が非水溶性である場合には水蒸気蒸溜した後で濾過する方法等を利用することができる。本発明では、こうして単離したカルボン酸（特にハロゲン置換カルボン酸）を被処理原料として使用することもできる。

しかしながら、本発明者は、脱炭酸の被処理原料である前記一般式(1)で表されるハロゲン置換カルボン酸（特にハロゲン置換カルボン酸）を酸加水分解で製造した後で、その単離工程を省略して脱炭酸処理を実施することのできる方法を見出

した。

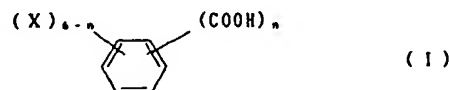
従って、本発明の第2の目的は、

(a) 一般式



〔式中、n および X は前記一般式(1)で与えた意味をもつ〕

で表されるハロゲン置換ベンゼンカルボニトリルを無機酸（例えば硫酸、塩酸または臭酸、好ましくは硫酸）水溶液中で加水分解して、一般式



〔式中、n および X は前記と同じ意味をもつ〕

で表される相当するハロゲン置換ベンゼンカルボン酸を生成し、

(b) 実質的に非水溶性の窒素原子含有有機塩

基であってその窒素原子に直接に結合する水素原子を含まずしかも複素環式芳香族性をもたない有機塩基、実質的に非水溶性の有機溶媒（好ましくは前記の非極性有機溶媒）またはそれらの混合物を用いて、反応液中から前記一般式（I）で表されるカルボン酸を抽出し、

（c）そして、得られた抽出液が前記有機塩基を含んでいない場合にはその有機塩基を添加してから、加熱処理する

ことを特徴とする、前記一般式（I）で表されるハロゲン置換ベンゼンカルボン酸の脱炭酸方法によって達成することができる。

前記の工程（a）で使用する一般式（II）で表されるニトリル化合物は、目的とする生成物に応じて選択する。使用する無機酸の濃度は、例えば硫酸水溶液の場合、50～90重量%好ましくは60～80重量%である。工程（a）の加水分解それ自体は従来公知の方法をそのまま使用する。

工程（b）では、前記工程（a）で得られたハロゲン置換ベンゼンカルボン酸を溶解して含む反

応水性液から、前記カルボン酸を選択的に抽出する。抽出には、実質的に非水溶性の前記窒素原子含有有機塩基、有機溶媒またはそれらの混合物を使用する。ここで「実質的に非水溶性」とは水に対する溶解度（重量）が6以下であることを意味する。使用することのできる非水溶性有機塩基は、例えば前記一般式（III）、（IV）および（V）で表される塩基の中で非水溶性の塩基であり、例えばトリアルキルアミン（各アルキル基の炭素原子数が2以上のもの）、ジアルキルアリアルアミン、アルキルジアリアルアミン、トリアリアルアミン及びジアルキルシクロアルキルアミン等の第3アミン、並びにN、N'-テトラアルキルアリアルレンジアミン等のジアミンを特に好適に使用することができる。

使用することのできる非水溶性有機溶媒としては特に、前記の本発明の第1の脱炭酸方法に関連して説明した非極性有機溶媒のうちで非水溶性のもの、すなわち非水溶性非極性有機溶媒例えばベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エ

チルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、ブチルベンゼン、シメン等の芳香族炭化水素類；パラジクロロベンゼン、パラジフルオロベンゼン等のハロゲン置換芳香族炭化水素類；プロピルエーテル、ブチルエーテル等のジアルキルエーテル類等を挙げることができる。

工程（c）では、必要に応じて前記の非水溶性有機塩基および/または非水溶性有機溶媒を、工程（b）で得られる抽出液に添加する。抽出液中に前記の有機塩基が存在しないかまたは不足している場合には、これを添加して、被処理カルボン酸1モルに対して、有機塩基を全体として一般に0.1～3.0モル、好ましくは0.3～2.0モル、更に好ましくは0.75超～1.5モル存在させるようにする。続いて、この抽出液をそのまま加熱処理して脱炭酸することができる。この場合の処理条件は、前記の第1の脱炭酸方法で説明した条件と同じである。

本発明においては、いずれの脱炭酸方法においても、脱炭酸終了後の目的生成物の単離を、任意

の公知の方法によって行なうことができる。

例えば、目的生成物が、低沸点ハロゲン置換ベンゼンであり、しかもその沸点が溶媒および有機塩基の沸点よりも低い場合は、反応系内からの直接蒸溜操作により、目的とするハロゲン置換ベンゼンを得ることができる。また釜残として残った有機塩基あるいは有機塩基含有有機溶媒溶液はそのまま次の脱炭酸反応に使用することができる。

目的生成物が高沸点ハロゲン置換ベンゼンである場合は、脱炭酸終了後、反応液を冷却して結晶を析出させ、これを濾過することにより、目的とするハロゲン置換ベンゼンを得ることができる。また、濾液の有機塩基あるいは有機塩基含有有機溶媒溶液はそのまま次の脱炭酸に使用することができる。

生成物がハロゲン置換安息香酸である場合には、反応終了後、使用した有機塩基よりも強い塩基性を示すアルカリ水溶液で反応液を洗うことにより、目的とするハロゲン置換安息香酸を塩としてアルカリ水溶液中に逆抽出させることができる。また、

有機塩基および／または有機溶媒を適宜選択することにより、得られたハロゲン置換安息香酸を含有する有機塩基あるいは有機塩基含有有機溶媒溶液は、そのまま次の脱炭酸に使用することができる。

また、ハロゲン置換安息香酸を得ることを目的とする場合には、アルカリ水溶液中に大過剰の酸（例えば塩酸、臭酸、硫酸、硝酸またはリン酸）を加えて結晶として析出させ、これを濾過してハロゲン置換安息香酸を得ることができる。

(実施例)

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、これは本発明の技術的範囲を限定するものではない。以下の実施例で収率は、実施例1～13および19においてはフタル酸を基準とし、実施例14～18においては安息香酸を基準とし、そして実施例20～26においてはフタロニトリルを基準とした。

実施例3

実施例1と同様の容器にテトラフルオロオルトフタル酸10gとトリエチルアミン3.9gとクメン50gとを仕込み、120℃で3時間加熱攪拌した。反応終了後、実施例1と同様の処理を行って、純度99.1重量%の2,3,4,5-テトラフルオロ安息香酸7.2g（収率87.2モル%）を得た。

実施例4

実施例1と同様の容器にテトラフルオロメタフタル酸10gとトリn-オクチルアミン15.0gとを仕込み、120℃で1時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液中に10重量%水酸化ナトリウム水溶液25gを加えて攪拌し、水層を分液により単離した。この水層中に35重量%塩酸水溶液25gを加え、析出した結晶を濾過し、乾燥したところ、純度98.4重量%の2,3,4,6-テトラフルオロ安息香酸7.5g（収率91.3モル%）を得た。

実施例5

実施例1と同様の容器に3,4,6-トリフルオロオルトフタル酸10gと、トリn-オクチル

実施例1

冷却還流管と温度計とを備えた100mlフラスコにテトラフルオロオルトフタル酸10gとトリn-オクチルアミン15.0gとを仕込み、130℃で1時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液中に10重量%水酸化ナトリウム水溶液25gを加えて攪拌し、水層を分液により単離した。この水層中に35重量%塩酸水溶液25gを加え、析出した結晶を濾過し、乾燥したところ、純度99.0重量%の2,3,4,5-テトラフルオロ安息香酸7.3g（収率88.8モル%）を得た。

実施例2

実施例1と同様の容器に、テトラフルオロオルトフタル酸10gとトリラウリルアミン26.3gとキシレン30gとを仕込み、130℃で1時間加熱攪拌した。反応終了後、実施例1と同様の処理を行って、純度98.7重量%の2,3,4,5-テトラフルオロ安息香酸7.0g（収率84.6モル%）を得た。

アミン16.1gとを仕込み、130℃で1時間加熱攪拌した。反応終了後、冷却してから反応液中に10重量%水酸化ナトリウム水溶液23.6gを加えて攪拌し、水層を分液により単離した。この水層中に35重量%塩酸水溶液9.2gを加え、析出した結晶を濾過し、乾燥したところ、純度99.2重量%の2,4,5-トリフルオロ安息香酸37.5g（収率92.8モル%）を得た。

実施例6

実施例1と同様の容器に3,4,6-トリフルオロオルトフタル酸10gとトリエチルアミン5.1gとキシレン16gとを仕込み、120℃で3時間加熱攪拌した。反応終了後、実施例1と同様の処理を行って、純度98.9重量%の2,4,5-トリフルオロ安息香酸36.7g（収率90.8モル%）を得た。

実施例7

実施例1と同様の容器に、テトラフルオロバロフタル酸10gとトリプロピルアミン9gとトルエン30gとを仕込み、110℃で3時間加熱攪拌

した。反応終了後、実施例1と同様の処理を行って純度98.0重量%の2, 3, 5, 6-テトラフルオロ安息香酸7.1g(収率85.9モル%)を得た。

実施例8

実施例1と同様の容器に、テトラクロロオルトフタル酸10gとN, N-ジメチルアニリン4.0gとメシチレン30gとを仕込み、160℃で1時間加熱攪拌した。反応終了後、実施例1と同様の処理を行って、純度99.2重量%の2, 3, 4, 5-テトラクロロ安息香酸7.8g(収率90.0モル%)を得た。

実施例9

実施例1と同様の容器に、テトラブロモパラフタル酸10gとトリブチルアミン4.6gとキシレン30gとを仕込み、130℃で1時間加熱攪拌した。反応終了後、実施例1と同様の処理を行って、純度97.9重量%の2, 3, 5, 6-テトラブロモ安息香酸6.6g(収率71.9モル%)を得た。

実施例10

実施例1と同様の容器にテトラフルオロオルト

純度97.9重量%の1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼン11.3g(収率87.7モル%)を得た。

実施例13

実施例1と同様の容器に3, 4, 6-トリフルオロオルトフタル酸20gとトリn-オクチルアミン32.1gとを仕込み、250℃で1時間加熱した。反応液より留出してくる1, 3, 4-トリフルオロベンゼンを捕捉することにより、純度98.3重量%の1, 3, 4-トリフルオロベンゼン11.0g(収率90.0モル%)を得た。

実施例14

実施例1と同様の容器に2, 3, 4, 5-テトラフルオロ安息香酸20gとトリイソオクチルアミン35.4gとを仕込み、220℃で1時間加熱した。反応液より留出してくる1, 2, 3, 4-テトラフルオロベンゼンを捕捉することにより純度98.2重量%の1, 2, 3, 4-テトラフルオロベンゼン14.2g(収率90.6モル%)を得た。

実施例15

実施例1と同様の容器に2, 3, 5, 6-テ

フタル酸20gとトリn-オクチルアミン30gとを仕込み、220℃で1時間加熱した。反応液より留出してくる1, 2, 3, 4-テトラフルオロベンゼンを捕捉することにより、純度98.0重量%の1, 2, 3, 4-テトラフルオロベンゼン11.2g(収率88.0モル%)を得た。

実施例11

実施例1と同様の容器にテトラフルオロメタフタル酸20gとトリn-オクチルアミン30gとを仕込み、160℃で1時間加熱した。反応液より留出してくる1, 2, 3, 5-テトラフルオロベンゼンを捕捉することにより、純度98.2重量%の1, 2, 3, 5-テトラフルオロベンゼン11.7g(収率91モル%)を得た。

実施例12

実施例1と同様の容器にテトラフルオロパラフタル酸20gとトリn-ラウリルアミン36.5gとp-シメン50gとを仕込み、140℃で1時間加熱した。反応液より留出してくる1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼンを捕捉することにより、

ラフルオロ安息香酸20gとトリn-オクチルアミン35.4gとを仕込み、140℃で1時間加熱した。反応液より留出してくる1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼンを捕捉することにより純度98.5重量%の1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼン14.0g(収率89.6モル%)を得た。

実施例16

実施例1と同様の容器に2, 4, 5-トリフルオロ安息香酸20gとトリn-オクチルアミン40.2gとを仕込み、250℃で1時間加熱した。反応液より留出してくる1, 3, 4-トリフルオロベンゼンを捕捉することにより、純度99.0重量%の1, 3, 4-トリフルオロベンゼン13.9g(収率91.1モル%)を得た。

実施例17

実施例1と同様の容器に2, 4, 6-トリフルオロ安息香酸20gとトリn-オクチルアミン40.2gとを仕込み、150℃で1時間加熱した。反応液より留出してくる1, 3, 5-トリフルオロベンゼンを捕捉することにより、純度98.3重量%

の1, 3, 5-トリフルオロベンゼン14.4g (収率94.0モル%)を得た。

実施例18

実施例1と同様の容器にペンタフルオロ安息香酸20gとトリn-オクチルアミン16.5gとエチルベンゼン50gとを仕込み、90℃で3時間加熱攪拌した。反応液より留出してくる1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンを捕捉することにより、純度98.3重量%の1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼン14.8g (収率92.6モル%)を得た。

実施例19

実施例1と同様の容器にテトラブロモパラフタル酸20gとトリn-オクチルアミン17.6gとを仕込み、150℃で3時間加熱攪拌した。反応終了後、水を加えて冷却し、析出した結晶を濾過し、乾燥して、純度96.8重量%の1, 2, 4, 5-テトラブロモベンゼン12.8g (収率76.0モル%)を得た。

後、トリn-ブチルアミン185gによってテトラフルオロオルトフタル酸を抽出した。硫酸水溶液層を除去した後、130℃で1時間加熱処理し、実施例20と同様に精製したところ、純度99.5重量%の2, 3, 4, 5-テトラフルオロ安息香酸17.0g (収率87.2モル%)を得た。

実施例22

実施例20と同様の方法で加水分解を実施したが、但し、テトラフルオロオルトフタロニトリル20.0gの代りにテトラフルオロメタフタロニトリル20.0gを使用した。反応終了後、トリn-ラウリルアミン52.2gによってテトラフルオロメタフタル酸を抽出し、エチルベンゼン50gを加えた後、硫酸水溶液層を除去した。抽出液を120℃で1時間加熱処理し、実施例20と同様に精製して、純度99.0重量%の2, 3, 4, 6-テトラフルオロ安息香酸16.9g (収率86.2モル%)を得た。

実施例23

実施例20と同様の方法で加水分解を実施したが、但し、テトラフルオロオルトフタロニトリル

実施例20

冷却還流管と温度計とを備えた200mlフラスコにテトラフルオロオルトフタロニトリル20.0gと70重量%硫酸水溶液56.0gとを仕込み、130~140℃で3時間加熱攪拌して加水分解反応を実施した。反応終了後、反応液を70℃まで冷却して、35重量%トリn-オクチルアミンのキシレン溶液100gを加えて攪拌し、テトラフルオロオルトフタル酸を抽出した。次いで硫酸水溶液層を除去した後、再び128℃で1時間加熱し、脱炭酸反応を実施した。反応終了後、室温まで冷却して、20重量%水酸化ナトリウム水溶液40gを加えて攪拌し、テトラフルオロ安息香酸を水層に逆抽出した。次いで、水層を単離した後、35重量%塩酸水溶液42gを加えて析出した結晶を濾過単離した。この結晶を乾燥して、純度99.3重量%の2, 3, 4, 5-テトラフルオロ安息香酸16.6g (収率85.0モル%)を得た。

実施例21

実施例20と同様の方法で加水分解を実施した

20.0gの代りにテトラフルオロパラフタロニトリル20.0gを使用した。反応終了後、トルエン100gによってテトラフルオロパラフタル酸を抽出した。硫酸水溶液層を除去した後、N, N-ジメチルアニリン10.0gを加え、110℃で3時間加熱処理して脱炭酸処理を行なった。実施例20と同様に精製して、純度98.3重量%の2, 3, 5, 6-テトラフルオロ安息香酸17.3g (収率87.7モル%)を得た。

実施例24

実施例20と同様の方法で加水分解を実施した後、トリn-オクチルアミン35.4gによってテトラフルオロオルトフタル酸を抽出した。硫酸水溶液層を除去した後、220℃で1時間加熱した。反応液より留出してくる1, 2, 3, 4-テトラフルオロベンゼンを捕捉することにより、純度98.1重量%の1, 2, 3, 4-テトラフルオロベンゼン13.3g (収率87.0モル%)を得た。

実施例25

実施例20と同様の方法で加水分解を実施した

が、但し、テトラフルオロオルトフタルニトリル 20.0 g の代りにペンタフルオロベンゾニトリル 20.0 g を使用し、そして 70 重量%硫酸水溶液 56.0 g の代りに 70 重量%硫酸水溶液 58.3 g を使用した。反応終了後、トリ n-オクチルアミン 36.6 g によってペンタフルオロ安息香酸を抽出した。硫酸水溶液層を除去した後、90℃で2時間加熱処理した。反応液より溜出してくる 1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンを捕捉することにより、純度 99.5 重量%の 1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼン 15.9 g (収率 90.5 モル%) を得た。

実施例 2.6

実施例 2.0 と同様の方法で加水分解を実施したが、但し、テトラフルオロオルトフタルニトリル 20.0 g の代りに、3, 4, 6-トリフルオロオルトフタルニトリル 20 g を使用し、そして 70 重量%硫酸水溶液 56.0 の代りに 70 重量%硫酸水溶液 46.2 g を使用した。反応終了後、反応液を 70℃まで冷却し、35 重量%トリ n-オクチルアミ

ンのキシレン溶液 111 g を加えて攪拌し、3, 4, 6-トリフルオロオルトフタル酸を抽出した。硫酸水溶液層を除去した後、再び 130℃で1時間加熱し、脱炭酸反応を実施した。反応終了後、室温まで冷却して、20%水酸化ナトリウム 57.2 g を加えて攪拌し、2, 4, 5-トリフルオロ安息香酸を水層に逆抽出した。次いで、水層を単離した後、35%塩酸水溶液 22.4 g 加え、析出した結晶を濾過単離した。この結晶を乾燥して、純度 99.0 重量%の 2, 4, 5-トリフルオロ安息香酸 43.0 g (収率 88.0 モル%) を得た。

比較例 1

実施例 1 と同様の容器に、テトラフルオロオルトフタル酸 10 g とピリジン 3.3 g とを仕込み、130℃で3時間加熱した。この溶液を液体クロマトグラフで分析 (カラム: Unisilpack F3-100B (ガスクロ工業)、移動相: アセトニトリル/水 (1:1) + 0.01M H_2PO_4 、流量: 2.0 ml/min、検出: UV・214nm) したところ、2, 3, 4, 5-テトラフルオロ安息香酸はまったく検出されな

かった。

比較例 2

実施例 1 と同様の容器にテトラフルオロオルトフタル酸 10 g とモノラウリルアミン 7.8 g とキシレン 30 g とを仕込み、130℃で3時間加熱した。この溶液を比較例 1 と同様に液体クロマトグラフで分析したところ、2, 3, 4, 5-テトラフルオロ安息香酸はまったく検出されなかった。

手続補正書 (自発)

昭和 62 年 10 月 5 日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 62 年特許願第 208303 号

2. 発明の名称

ハロゲン置換ベンゼンカルボン酸の脱炭酸方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ~~as~~ 日本カーバイド工業株式会社

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目 8 番 10 号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 青 木 朗

(外 4 名)

特許出願人

日本カーバイド工業株式会社

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 石 田 敬

弁理士 森 田 憲 一

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也

5. 補正の対象

- (1) 明細 の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細 の以下の各頁（行）のA欄の記載を
-
- B欄のとおりに補正します。

頁（行）	A	B
3 0 （ 7 ）	37.5 g	7.5 g
3 0 （15）	36.7 g	7.3 g
3 7 （ 1 ）	185 g	18.5 g
3 9 （18）	56.0	56.0 g
4 0 （10～11）	43.0 g	17.2 g